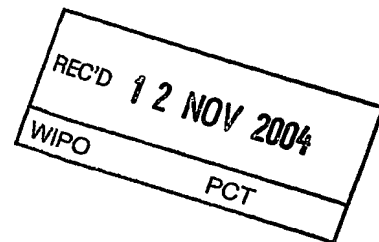


# BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

**PRIORITY  
DOCUMENT**  
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)



## Prioritätsbescheinigung über die Einreichung einer Patentanmeldung

**Aktenzeichen:**

103 49 394.8

**Anmeldetag:**

21. Oktober 2003

**Anmelder/Inhaber:**

Marabuwerke GmbH & Co KG, 71732 Tamm/DE

**Bezeichnung:**

UV-härtendes Bindemittel für Farben oder Lacke zur  
Bedruckung von Glas und Verfahren zur Bedruckung  
von Glassubstraten

**IPC:**

C 08 L, C 09 D

Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ursprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.

München, den 05. Oktober 2004  
**Deutsches Patent- und Markenamt**  
**Der Präsident**  
Im Auftrag

Remus

#UV-härtendes Bindemittel für Farben oder Lacke zur  
Bedruckung von Glas  
und Verfahren zur Bedruckung von Glassubstraten

=====

5

Die Erfindung betrifft ein UV-härtendes Bindemittel für  
Farben oder Lacke zur Bedruckung von Glas gemäß dem  
Oberbegriff von Anspruch 1, eine Farbe zum Bedrucken von Glas  
mit einem solchen Bindemittel gemäß dem Oberbegriff des  
10 Anspruches 12 sowie ein Verfahren zum Bedrucken von  
Glassubstraten mit einer solchen Druckfarbe gemäß den  
Oberbegriffen der Ansprüche 13 und 14.

In jüngerer Zeit werden vermehrt UV-härtende organische  
15 Farben, die nach der Härtung mit Wärme nachbehandelt werden  
müssen, anstelle der früher verwendeten keramischen  
(anorganischen) Farben für das Bedrucken von Glas eingesetzt.  
Dies eröffnet die Möglichkeit, ohne Schwermetalle auszu-  
kommen, über eine größere Farbtonpalette (Standard- und  
20 Mischöne) zu verfügen, eine größere Brillanz und einen  
erhöhten Glanzgrad zu erzielen. Ein weiterer Vorteil ist die  
Möglichkeit, den Farbton direkt nach der UV-Härtung zu  
beurteilen. Im Gegensatz dazu ist bei den anorganischen  
Farben die Beurteilung erst nach dem Einbrennen möglich.  
25 Weiter bieten sie Verfahrensvorteile, wie einen schnelleren  
Temperierungsprozeß (z.B. ca. 20 min gegenüber 90 min  
Temperierung) und eine verringerte Temperierungstemperatur  
(z.B. 160°C gegenüber 500-700°C), was die Verfahrenskosten  
gegenüber Verfahren mit anorganischen Druckfarben verringert.  
30 Die organischen Farben selbst sind allerdings teurer als  
herkömmliche anorganische Farben zur Bedruckung von Glas.

Die milderen Verfahrensbedingungen beim Druckverfahren mit  
organischen Druckfarben sorgen dafür, dass die Innendruck-  
35 beständigkeit von Flaschen nicht beeinträchtigt wird. Für das

Bedrucken von Glas, das mit hohen Temperaturen nachbehandelt werden muß, wie verformtes Glas für die Automobilindustrie oder Glas mit Hochglanz-Golddruckung, sind die organischen Druckfarben allerdings nicht geeignet.

5

Bei den derzeitig verfügbaren organischen Druckfarben für Glas können die Deckkraft, die mechanische Beständigkeit und die Wasserbeständigkeit Probleme bereiten. Die organischen Druckfarben für Glas werden nach einer Glas-Vorbehandlung, z.B. durch Beflammung, in einem Zweikomponenten-Druckverfahren, d.h. mit einem in die Druckfarbe einzumischenden Haftvermittler, verdrukt und anschließend bei Temperaturen beispielsweise von 140 - 200°C über einen bestimmten Zeitraum nachgetempert.

10

15

Es wäre wünschenswert, dieses Druckverfahren zu vereinfachen und damit Kosten einzusparen. Eine Möglichkeit der Vereinfachung wäre die Beseitigung des Erfordernisses, zweikomponentig zu drucken, d.h. einen Haftvermittler zu verwenden. Eine weitere bestünde darin, ein Nachtempern überflüssig zu machen.

20

25

Die WO 99/06336 offenbart ein Verfahren zum Bedrucken von Glas, in dem eine Druckfarbe, die ein Bisphenol A-Epoxidharz umfaßt, auf ein Glassubstrat gedruckt und dann mittels Strahlung gehärtet wird, wobei gegebenenfalls ein Haftvermittler verwendet wird.

30

Die Erfinderin hat jedoch gefunden, dass ein solches Bindemittel für Farben oder Lacke auf Glas und ein solches Verfahren ohne weitere Maßnahmen keine ausreichende Haftung der Druckfarbe auf dem Glassubstrat und keine ausreichende Kratzfestigkeit und Wasserbeständigkeit liefert. Demgemäß wird auch in allen Beispielen der WO 99/06336 sowohl ein

Haftvermittler verwendet als auch ein Nachtempern bei einer Temperatur von 150°C bis 200°C vorgenommen. Die US 5 656 336 A offenbart ein ähnliches Verfahren, das auch an denselben Mängeln leidet.

5

Die Aufgabe der Erfindung besteht darin, ein Bindemittel für Farben oder Lacke zum Bedrucken von Glas anzugeben, das eine ausreichende Haftfestigkeit und Kratzfestigkeit ohne Nachtempern gewährleistet. Ferner soll eine hierauf basierende Farbe zur Bedruckung von Glas und ein dazugehöriges Druckverfahren angegeben werden.

10

Diese Aufgaben sind durch ein Bindemittel für Farben oder Lacke zum Bedrucken von Glas gemäß Anspruch 1, durch eine Farbe zur Bedruckung von Glas gemäß Anspruch 12 und ein Druckverfahren gemäß den Ansprüchen 13 und 14 gelöst.

15

Ein wichtiger Vorteil der Erfindung ist neben den mechanischen Eigenschaften der gehärteten Farbschicht bzw. Lackschicht, dass eine Verfahrensvereinfachung dadurch erhalten wird, dass sowohl bei Einkomponenten-Systemen als auch bei Zweikomponenten-Systemen die gewünschten mechanischen Eigenschaften ohne Nachtempern erreicht werden. Außerdem wird in vielen Fällen eine gute Beständigkeit gegen Feuchtigkeit und Wasser erhalten.

20

25

Das erfindungsgemäße Bindemittel enthält als einen Harzbestandteil ein Epoxidharz auf der Basis von Bisphenol A, das vorzugsweise ein Molekulargewicht im Bereich von 800 bis 1500 (Gewichtsmittel) aufweist. Derartige Epoxidharze sind im Handel erhältlich. Besonders bevorzugte Beispiele sind Rütapox-Harz 0194 von Bakelite AG Varzinerstr. 49, D-47138 Duisburg-Meiderich; ARALDITE® GT 7072 von Vantico AG, K-401.1.32, CH-4002 Basel und Epikote 1055 von Resolution Nederland BV, PO Box 606, 3190 AN Hoogvliet Rt, Niederlande

30

35

Das erfindungsgemäß verwendete Epoxidharz wird in einem Monomer gelöst, welches vernetzbar ist, z.B. auf Grund von zur Polymerisation geeigneten Acrylatgruppen. Bevorzugt handelt es sich bei diesem Monomer um Mono-, Di- oder höhere Polyacrylate oder -methacrylate wie beispielsweise Isobornylacrylat, 2-Phenylethylacrylat, 2-(2-Ethoxyethoxy)ethylacrylat (EOEOEA), 1,6-Hexandioldi-acrylat (HDDA), Dipropylenglycoldiacrylat (DPGDA), Neopentylglycoldiacrylat, Dipentaerythrithexaacrylat (DPHA), propoxyliertes Glycerintriacrylat (GPTA), Tripropylenglycoldiacrylat, (TPGDA), Dipentaerythritpentaacrylat (DiPEPA), Pentaerythrit-triacrylat (PETIA und ethoxyliertes Trimethylpropantriacrylat (TMPEOTA), Dipenta-erythritolacrylate (DPHA), Tricyclocandimethanoldiacrylat (TCDDMDA), Hydroxypropylmethacrylat (HPMA). Ganz besonders bevorzugt ist 1,6-Hexandioldiacrylat.

Bevorzugt beträgt die Konzentration des Epoxidharzes in dem Monomer 10 bis 90 Gew.%, besonders bevorzugt 30 bis 70 Gew.%, ganz besonders bevorzugt 50 Gew.%, bezogen auf die Mischung.

Die Konzentration des Epoxidharzes in dem erfindungsgemäßen Bindemittel für eine Farbe oder einen Lack zur Bedruckung von Glas liegt im allgemeinen bei 1 bis 90 Gew.%

Trockengewicht, bezogen auf die Gesamtmasse des Bindemittels bzw. der Farbe oder des Lacks zur Bedruckung von Glas, bevorzugt bei 5 bis 20% Gew.%, besonders bevorzugt liegt sie bei 11 bis 14 Gew.% Trockengewicht.

Weiter enthält das erfindungsgemäße Bindemittel für Farben oder Lacke zur Bedruckung von Glas mindestens ein weiteres Harz, das freie funktionelle Amino-, Hydroxy-, Epoxid-, Säure-, Säureanhydrid- und/oder Acrylatgruppen aufweist. Als besonders geeignet haben sich Melaminacrylatharze (z.B. das Siliciumdioxid-verstärkte NANOCRYL XP 21/0793 von Hanse

Chemie (hanse chemie GmbH, Charlottenburgerstrasse 9, 21502 Geesthacht, Deutschland)) oder das multifunktionelle Melaminacrylat ACTILANE 890 von Akzo Nobel Resins (Akzo Nobel Resins bv, Verkaufsbüro Deutschland, Industriestrasse 8, P.O. Box 100265, 46422 Emmerich); Viaktin VTE 5967 von Surface Specialities UCB Anderlechtstr. 33, B-1620 Drogenbos und ein säuremodifiziertes Polyesteracrylat (z.B. GENOMER\* 7154 der Firma Rahn, Dörflistrasse 120, Zürich, Schweiz; Ebecryl 770 von Surface Specialities UCB) erwiesen. Weitere geeignete Harze zur Kombination sind gewisse Polyesterharze (z.B. Roskydal UA XP 2416 von Bayer AG, 51368 Leverkusen, Ebecryl 524 von Surface Specialities UCB) und Epoxyaacrylate (z.B. Inchemrez UV 93IB50 von In Chem Corp., P.O. Box 69, CH 1170 Aubonne).

Die Menge dieses weiteren Harzes in dem Bindemittel für Farben oder Lacke zur Bedruckung von Glas kann in weiten Grenzen variieren. Im allgemeinen liegt die Menge bei 5 bis 90 Gew.% Trockengewicht, bezogen auf die Gesamtmasse des Bindemittels bzw. der Farbe oder des Lacks zur Bedruckung von Glas, bevorzugt 5 bis 40 Gew.%, besonders bevorzugt bei 10 bis 30 Gew.%. Dieses weitere Harz dient dazu, das Bindemittel geschmeidiger und weniger spröde zu machen und dessen Haftung und Kratzfestigkeit zu erhöhen.

Das erfindungsgemäße Bindemittel für Farben oder Lacke zur Bedruckung von Glas kann darüber hinaus gegebenenfalls noch zusätzliche Harze zur weiteren Verbesserung seiner Eigenschaften enthalten. Diese Harze können aus einer großen Vielfalt von Harzen ausgewählt sein, beispielsweise Methylmethacrylat-Copolymere (z.B. Paraloid B-48N, Paraloid B60, Paraloid B-82 von Rohm & Haas Deutschland GmbH, In der Kron 4, D 60489 Frankfurt, Neocryl B-810 von Neoresins Lurgiallee 6-8, D-60439 Frankfurt/Main); Ethylmethacrylat (z.B. Paraloid B 72 von Rohm & Haas); Butylmethacrylat-Copolymere (z.B.

Degalan LP 65/12, Degalan LP 68/04 von Röhm GmbH & Co KG, Kirschenallee, 64293 Darmstadt); flüssige Epoxidharze (z.B. Polypox E 064 von UPPC AG, Schemmerbergerstr. 39, D-88487 Mietingen, Rütapox-Harz 0164 von Bakelite AG, Araldit GY 250 von Vantico); ungesättigte Polyesterharze (z.B. Haftharz LTH von Degussa Chemiepark Marl, Paul-Baumann-Str. 1, 45764 Marl); gesättigte Polyesterharze (Dynapol L 912, Dynapol L 952 von Degussa)

10 Derartige zusätzliche Harze können beispielsweise in einer Menge von 1 bis 50 Gew.% Trockengewicht, bezogen auf die Gesamtmasse des Bindemittels bzw. der Farbe oder des Lacks zur Bedruckung von Glas, bevorzugt von 3 bis 10 Gew.% vorliegen.

15 Das erfindungsgemäße Bindemittel für Farben oder Lacke zur Bedruckung von Glas enthält mindestens einen Photoinitiator, gewöhnlich zwei und möglicherweise drei oder mehr Photoinitiatoren, um die Oberflächen- und Tiefenhärtung (Vernetzung) der Farbe zur Bedruckung von Glas im UV-Licht einzuleiten. Sie können aus den üblichen in UV-härtenden Druckfarben und -lacken usw. verwendeten Photoinitiatoren ausgewählt werden, beispielsweise, ohne darauf beschränkt zu sein, 1-Hydroxycyclohexylacetophenon (Irgacure® 184 von Ciba SPEZIALITÄTEN-CHEMIE AG, KLYBECKSTRASSE 141, POSTFACH, CH-4002 BASEL), 2-Methyl-1-[4-(methylthiophenyl)-2-morpholinopropan]-1-on (Irgacure® 907 von Ciba), 2-Benzyl-2-dimethylamino-1-(4-morpholinophenyl)butan-1-on (Irgacure® 369 von Ciba), Bis(2,4,6-trimethylbenzoyl)phenylphosphinoxid (Irgacure® 819 von Ciba), 2-Hydroxy-2-methyl-1-phenyl-1-propanon (Darocur® 1173 von Ciba), Isopropylthioxanthon (ITX von Lambson

), 2-Chlorthioxanthon (CTX von Lambson), Benzophenon, 2,4,6-Trimethylbenzoldiphenylphosphinoxid (TPO von BASF),  
35 Ethyl-2,4,6-trimethylbenzoylphenylphosphinat (TPO-L von BASF)

und Methylbenzoylformiat (MBF von Lambson). Die Gesamtmenge an Photoinitiatoren beträgt im allgemeinen 1 bis 12 Gew.%, bevorzugt 3 bis 7 Gew.%, bezogen auf die Gesamtmasse der Farbe oder des Lacks zur Bedruckung von Glas.

5

Zusätzlich können auch Co-Initiatoren wie Amine (z.B. MDEA von BASF, BASF Aktiengesellschaft, Carl-Bosch-Straße 38, 67056 Ludwigshafen) oder aminmodifizierte Acrylate (z.B. Ebecryl P 115, Ebecryl 7100 von Surface Specialities UCB;

10 Actilane 705, Actilane 715, Actilane 755 von Akzo Nobel Resins bv., Verkaufsbüro Deutschland, Industriestr. 8. 46446 Emmerich; Laromer PO 94 F, Laromer LR 8869 von BASF; Craynor 503, Craynor 550 von Cray Valley, Immeuble le Diamant B, F-92970 Paris la Défense; Photomer 4775F von Cognis) in Mengen  
15 von 1 bis 5 Gew.%, bezogen auf die Gesamtmasse der Farbe oder des Lacks zur Bedruckung von Glas, enthalten sein.

Bei den Pigmenten, die in der erfindungsgemäßen Farbe für Glas enthalten sind, kann es sich um beliebige Pigmente  
20 handeln, z.B. um Titandioxid, Zinksulfid, Pigmentruß, Azodiarylgelb, Isoindolgelb, Diarylidorange, Chinacridonmagenta, Diketopyrrolorot, Kupferphthalocyaninblau, Kupferphthalocyaningrün, Dioxazinviolett und Diketometalloxid. Eine  
25 ziemlich umfassende Auflistung weiterer einsetzbarer Pigmente ist im Colour Index International, Fourth Edition Online, 2001, veröffentlicht von der Society of Dyers and Colourists in Verbindung mit der American Association of Textile Chemists and Colorists zu finden. Es können auch Effektpigmente, wie Metalloxid-beschichtete Glimmer und Metallic-  
30 pigmente, eingesetzt werden.

Die Menge an Buntpigment beträgt gewöhnlich 2 bis 50 Gew.%, bevorzugt 10 bis 35 Gew.%, bezogen auf das Gewicht der Druckfarbe, abhängig von der Art des Pigments und der  
35 gewünschten Deckkraft. Weißpigment wird gewöhnlich in einer



Menge von 20 bis 50 Gew.%, bevorzugt 30 bis 40 Gew.%, eingesetzt.

Im allgemeinen wird dem Bindemittel für Farben oder Lacke zur  
5 Bedruckung von Glas auch ein Reaktivverdünner zugesetzt. Bei  
diesen Reaktivverdünnern, die ebenfalls gehärtet werden, kann  
es sich um die oben im Zusammenhang mit der Epoxidlösung  
erörterten Monomere handeln. Ferner können auch noch weitere  
10 Verbindungen mit einer einzigen ethylenisch ungesättigten  
Bindung verwendet werden, wie beispielsweise, ), N-Vinylpyr-  
rolidon (NVP) und Vinylcaprolactam. Die eingesetzten Mengen  
an Reaktivverdünner betragen im allgemeinen 0 bis 60 Gew.%,  
bevorzugt 3 bis 20 Gew.%, insbesondere 4 bis 8 Gew.%, z.B. 6  
15 bis 7 Gew.%, bezogen auf die Gesamtmasse des Bindemittels  
bzw. der Farbe oder des Lacks zur Bedruckung von Glas.

Das erfindungsgemäße Bindemittel für Farben oder Lacke zur  
Bedruckung von Glas kann einen oder mehrere Füllstoffe  
umfassen. Die Beschaffenheit der Füllstoffe ist nicht  
20 besonders kritisch, sie können aus üblichen in Druckfarben  
verwendeten Füllstoffen ausgewählt sein, wie beispielsweise,  
ohne darauf beschränkt zu sein, China Clay, Bariumsulfat (in  
gefällter Form als Blanc fixe), Calciumcarbonat, Zinksulfid,  
Kieselerde, Talkum, Aluminiumsilicat, Aluminiumhydroxid  
25 und/oder Kieselsäure. Die Menge an eingesetztem Füllstoff  
liegt im allgemeinen im Bereich von 0 bis 50 Gew.%, bevorzugt  
10 bis 30 Gew.%, z.B. 20 Gew.%, bezogen auf die Gesamtmasse  
des Bindemittels bzw. der Farbe oder des Lacks zur Bedruckung  
von Glas.

30 Auch ein Verdicker kann in dem erfindungsgemäßen Bindemittel  
für Farben oder Lacke zur Bedruckung von Glas enthalten sein  
und ebenfalls aus üblichen für diesen Zweck in Farben/Lacken  
verwendeten Materialien ausgewählt sein. Dazu zählen ohne  
35 Beschränkung darauf z.B. pyrogene Kieselsäure, auch struktur-

modifizierte mit Methacrylsilan nachbehandelte Schichtsilicate und Rizinusölderivate. Die eingesetzte Menge an Verdicker liegt gewöhnlich im Bereich von 0 bis 10 Gew.%, bevorzugt 1 bis 5 Gew.% und insbesondere 1,5 bis 3 Gew.%, bezogen auf die Gesamtmasse des Bindemittels bzw. der Farbe oder des Lacks zur Bedruckung von Glas, in Abhängigkeit von der Art des Pigments.

Im allgemeinen enthält das erfindungsgemäße Bindemittel für Farben oder Lacke zur Bedruckung von Glas auch einen Entschäumer und/oder ein Verlaufmittel, im allgemeinen in einer Menge von 0,5 bis 2,5 Gew.%, bevorzugt 0,5 bis 1,5 und besonders bevorzugt 1 Gew.%, bezogen auf die Gesamtmasse des Bindemittels bzw. der Farbe bzw. des Lacks zur Bedruckung von Glas. Entschäumer können z.B. aus modifizierten Acrylaten oder modifizierten Acrylatcopolymeren, aber auch, und das bevorzugt, aus silikonhaltigen Verbindungen ausgewählt sein. Verlaufmittel umfassen beispielsweise modifizierte Polyacrylate und Polysiloxane.

Als Stabilisatoren werden bevorzugt Genorad 16 von der Fa. Rahn und Fluorstab UV2 von der Fa. Kromachem, 10, Park Industrial Centre, Tolpits Lane, Watford, Hertfordshire WD1 8SP, UK, verwendet.

Der Farbe bzw. dem Lack zur Bedruckung von Glas kann vor dem Verdrucken ein Haftvermittler in einer Menge von 0,01 bis 20 Gew.%, bevorzugt 1-10 Gew.% bezogen auf das Gewicht der Farbe bzw. des Lacks zur Bedruckung von Glas, zugesetzt werden. Dabei kann es sich um Isocyanat-Haftvermittler handeln, z.B. um aliphatische Polyisocyanate, wie Hexamethylen-diisocyanat (HDI), Trimethylhexandiisocyanat (TMHDI), cycloaliphatische Polyisocyanate wie Isophorondiisocyanat (IPDI), hydriertes Xylylendiisocyanat (HXDI) oder Diisocyanatodicyclohexylmethan (HMDI), sowie aromatische Polyisocyanate, wie Toluylen-

diisocyanat (TDI), Xylylendiisocyanat (XDI), Tetramethyl-xylylendiisocyanat (TMXDI) oder Diisocyanatodiphenylmethan (MDI). Kommerziell erhältliche Produkte sind z.B. Desmodur E41 oder Desmodur N 75 (Bayer). Auch Polyimide, wie Polyethylenimide, Polycarbodiimide, können eingesetzt werden. Die bevorzugten Haftvermittler sind jedoch Silan-Haftvermittler, wie Alkylsilane, Vinylsilane, Methacryloxysilane, Epoxy-silane, Aminosilane, Harnstoffsilane, Chlorsilane und Isocyanatosilane. Ganz besonders bevorzugt sind Aminosilane, wie *gamma*-Aminopropyltriethoxysilan, *gamma*-Aminopropyltrimethoxysilan, N-beta-(Aminoethyl)-*gamma*-aminopropyltrimethoxysilan, Bis(*gamma*-trimethoxysilylpropyl)amin, N-Phenyl-*gamma*-aminopropyltrimethoxysilan und N-beta-(Aminoethyl)-*gamma*-aminopropylmethyldimethoxysilan, und Isocyanatosilane, wie *gamma*-Isocyanatopropyltriethoxysilan.

Die Gegenstände, die gemäß der Erfindung bedruckt werden können, schließen Glas, Keramik, Fliesen und ähnliche Gegenstände mit glasähnlicher Oberfläche ein.

Derartige Gegenstände können in jeder Form oder Gestalt vorliegen, wie einem Behälter, einer Platte, einer Fliese, einer Figur usw. Eine bevorzugte Ausführungsform der Erfindung ist Verpackungs- (Getränkeflaschen, Kosmetikbehälter) und Wirtschaftsglas (z.B. Saftglas).

Der Ausdruck "Glas", wie er in den Ansprüchen und der Beschreibung verwendet wird, soll Glas, Keramik, Fliesen-glasuren und ähnlich glasartige Materialien bedeuten.

Vor dem Bedrucken wird das Glas gewöhnlich einer Vorbehandlung unterzogen. Dabei kann es sich um eine Flammenbehandlung handeln.

Eine besonders wirkungsvolle Vorbehandlung ist das sogenannte UVitro-Verfahren der Firma Isimat, Ringelbacherstrasse 38-40, D-73479 Ellwangen. Dieses Verfahren ist in der DE 100 19 926 A1 und in der US 6,513,435 B2 ausführlich erläutert. Es

5 umfaßt in einem ersten Schritt die Behandlung einer Glasoberfläche mit einer oxidierenden Flamme (d.h. mit Sauerstoffüberschuß) gewöhnlich über 3 bis 4 Sekunden und in einem zweiten Schritt die Behandlung mit einer silicatisierenden Flamme (d.h. einer Flamme, der eine Siliciumverbindung, z.B.

10 Tetramethoxysilan, zugeführt wird), gewöhnlich ebenfalls über 3 bis 4 Sekunden.

Anschließend wird das Glas bedruckt. Bei dem Druckverfahren kann es sich beispielsweise um ein Siebdruck-, Tampondruck-,

15 Offsetdruck-, Flexo- oder Tiefdruckverfahren handeln. Bevorzugt ist ein Siebdruckverfahren.

Die Härtung der Farbe zur Bedruckung von Glas wird mit UV-Licht in einem Wellenlängenbereich von 200 bis 400 nm über

20 eine Zeitspanne vorgenommen, die ausreichend ist, um eine vollständige Härtung zu erzielen. Alternativ kann die Farbe zur Bedruckung von Glas auch ohne Photoinitiatoren mit Elektronenstrahlen gehärtet werden.

25 Es kann die ganze Farbtonpalette verdruckt werden. Wenn mit Siebdruck gedruckt wird, wird vorzugsweise ein Siebdruckgewebe 100-40 bis 180-27, bevorzugt 140-34 verwendet, was eine Farbschichtdicke von 5-10µm zum Ergebnis hat. Die Härtung erfolgt je nach Druckaufgabe und Druckmaschine mit

30 marktüblichen Quecksilber-Mitteldrucklampen bzw. -dotierten Lampen mit 80-400 W/cm, bevorzugt 120 bis 200 W/cm, die im wesentlichen fokussiert sind. Die Belichtungszeit ist mit der Druckgeschwindigkeit gekoppelt, da die Druck- und die Belichtungsvorrichtung gekoppelt sind. Bei Flaschen ist eine

35 übliche Druckgeschwindigkeit 40-120 Drucke/min.

Nach der UV-Härtung kann gegebenenfalls ein Nachtemperungs-  
schritt mittels Temperierofen oder IR-Strahler z.B. bei einer  
Temperatur von 130 bis 200°C; bevorzugt 130 bis 170°C und  
5 ganz besonders bevorzugt 150°C über eine Zeitspanne von  
beispielsweise 5 bis 40 min, bevorzugt 30 min, vorgenommen  
werden.

Die Farbe zur Bedruckung von Glas hat eine gute Zwischen-  
10 schichthaftung und kann mit Heißprägefolien geprägt werden.

Die folgenden Beispiele erläutern die Erfindung.

#### BEISPIELE

##### 15 Beispiel 1

Bei einer Glasflasche wurde eine UVitro-Vorbehandlung  
vorgenommen:

20 Flammbehandlungsanlage arcogas FTS 401 (Arcogas GmbH, Rotweg  
25, 71297 Mönsheim): Brenner: MB3 100

1. Vorbeflammen 300 l/min. (Luft) - 11 l/min.

(Propan/Butan)

25 2. UVitro 200 l/min. (Luft) - 7,5l/min.

(Propan/Butan)

Dauer: jeweils 3 - 4 Sekunden

Danach werden die Flaschen auf 35° - 40°C abgekühlt.

30 Mittels Dispergierung auf 3-Walzenstuhl bzw. Perlmühle wurde  
vorher eine Farbe zur Bedruckung von Glas mit der folgenden  
Zusammensetzung hergestellt:

<u>Komponente</u>	<u>Handelsname</u>	<u>Menge</u> <u>(Gew.%)</u>
1,6-Heaxandioldiacrylat	LAROMER* HDDA	6
Stabilisator	FLORSTAB UV-2**	1
Polysiloxanentschäumer	Tego Airex 920***	0,5
	Tego Rad 2500****	0,5
Photoinitiator 1	DAROCUR 1173/1173C	1
Photoinitiator 2	Lucerin TPO	4,9
Co-Initiator	EBECRYL 7100*****	4
Pigment	TiO <sub>2</sub>	27,5
50%ige Lösung von Epoxidharz auf Bisphenol A-Basis in Laromer HDDA	ARALDITE 7072 50%ig in LAROMER HDDA	25
Nanosiliciumdioxid in Melaminacrylat	NANOCRYL XP 21/0793	10
35%ige MMA-Colpolymerlösung in Laromer HDDA	PARALOID B60 35% in Laromer HDDA	19,6
		100

\*: LAROMER ist eine Marke der Firma BASF

\*\* : FLORSTAB UV-2 ist ein Stabilisator der Firma Kromachem

\*\*\* Tego Airex 920 ist ein Entschäumer der Firma Tego Chemie Service GmbH. Goldschmidtstrasse 100, 45127 Essen

\*\*\*\* Tego Rad 2500 ist ein Verlaufsmittel der Firma Tego

\*\*\*\*\* Ebecryl 7100 ist aminmodifiziertes Acrylat der Firma Surface Specialities UCB

10

Eine Mischung aus den in der vorstehenden Tabelle angegebenen Komponenten wurde mit 4 Gew.% Diaminosilan (z.B. N-beta-(Aminoethyl)-*gamma*-aminopropyltrimethoxysilan oder N-beta-(Aminoethyl)-*gamma*-aminopropylmethyldimethoxysilan) oder mit 15 10 Gew.% *gamma*-Isocyanatopropyltriethoxysilan gemischt und im Siebdruckverfahren auf einer ISIMAT 1000 P-Druckmaschine mit

einem Siebgewebe 120 - 34 bei 60 Drucken/min auf die behandelte Glasflasche gedruckt.

Die Verdruckbarkeit ist gut.

5

Die UV-Härtung fand in einem UV-Trockner bei ca. 600 mJ/cm<sup>2</sup> (UV-Test-Strip, Messbereich 200-600 mJ/cm<sup>2</sup>, UV-Tec Messtechnik GmbH, Waldstr. 24, D-17459 Seebad-Zempin) statt.

10 Ein Einbrennen der gehärteten Farbe wurde nicht vorgenommen.

Es wurde eine sehr gute Haftfestigkeit und Kratzfestigkeit im unverletzten Farbfilm erzielt. Im Spülmaschinentest konnten in einer Winterhalter-Industriespülmaschine über 100 Spülvorgänge ohne Veränderung des Druckbildes vorgenommen werden.

15

Die bedruckten Flaschen konnten ohne Verletzung des Farbfilms in einer Abfülllinie für Fruchtsaft befüllt werden.

20

**Beispiel 2**

Auf unbehandeltes Flachglas (Floatglas) wird eine Druckfarbe  
5 für Glas mit der folgenden Zusammensetzung

<u>Komponente</u>	<u>Handelsname</u>	<u>Menge</u> <u>(Gew.%)</u>
1,6-Hexandioldiacrylat	LAROMER* HDDA	6,6
Polysiloxanentschäumer	Tego Airex 920***	0,5
	Tego Rad 2500****	0,5
Photoinitiator 1	DAROCUR 1173/1173C	1
Photoinitiator 2	Lucerin TPO	4,9
Co-Initiator	EBECRYL 7100*****	4
Pigment	TiO <sub>2</sub>	27,5
50%ige Epoxidharzlösung in Laromer HDDA	ARALDITE 7072 50%ig in LAROMER HDDA	25
Säuremodifiziertes Polyesteracrylat	GENOMER 7154	30
		100

(Fußnoten siehe Beispiel 1)

ohne Verwendung eines Haftvermittlers im Siebdruckverfahren  
mit einem Siebgewebe 140-34 gedruckt.

Die UV-Härtung wurde mit einer Quecksilbermitteldrucklampe  
15 bei 2x120 W/cm bei etwa 5 m/min vorgenommen.

Es wurde ohne Einbrennen eine gute Gitterschnittfestigkeit  
(Haftung) erzielt. Die Kratzfestigkeit ist sowohl im  
unverletzten als auch im verletzten Film sehr gut.



In einem weiteren Versuch wurde die Farbe anschließend 30 min bei 150°C eingebrannt.

5 Dann erreichte die Druckfarbe für Glas sofort nach dem Schweißwassertest einen Wert für den Gitterschnitt nach EN ISO 2409 von GT 0.

10 Mit der Farbe zur Bedruckung von Glas des Beispiels 1 wurde also im Zweikomponentendruck ohne Erfordernis eines Einbrennens gute Haftungs-, Kratzfestigkeits- und Wasserbeständigkeitseigenschaften des resultierenden Farbfilms erzielt. Mit der Farbe zur Bedruckung von Glas des Beispiels 2 konnten im Einkomponentendruck ohne anschließendes Einbrennen ebenfalls gute Haftfestigkeits- und Kratzfestig-  
15 keitseigenschaften und mit anschließendem Einbrennen zusätzlich gute Wasserbeständigkeitseigenschaften des resultierenden Farbfilms verwirklicht werden. Dies bedeutet eine Vereinfachung des Druckverfahrens im Vergleich zu den Druckverfahren des Standes der Technik.

20

### Patentansprüche

=====

1. UV-härtendes Bindemittel für Farben oder Lacke zur  
5 Bedruckung von Glas, umfassend mindestens zwei Harze,  
die zusammen eine photohärtbare Mischung ergeben, und  
mindestens einen Photoinitiator, dadurch gekennzeichnet, daß  
es sich bei einem der Harze um ein Epoxidharz auf der Basis  
von Bisphenol A, verdünnt in einem Monomer, handelt und bei  
10 dem mindestens einem anderen Harz um ein Harz handelt, das  
freie funktionelle Amino-, Hydroxy-, Epoxid-, Säure-,  
Säureanhydrid- und/oder Acrylatgruppen aufweist.
2. Bindemittel nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß  
15 das Epoxidharz auf der Basis von Bisphenol A ein Moleku-  
largewicht im Bereich von 800 bis 1500 (Gewichtsmittel)  
aufweist.
3. Bindemittel nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeich-  
20 net, daß es sich bei dem mindestens einem anderen Harz um  
ein Melaminacrylat, ein säuremodifiziertes Polyesteracrylat  
und/oder ein Epoxyacrylat handelt.
4. Bindemittel nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch  
25 gekennzeichnet, daß das Epoxidharz in einer Menge von 1  
bis 90 Gew.%, bevorzugt 5 bis 20 Gew.% und insbesondere 11  
bis 14 Gew.% Trockengewicht, bezogen auf das Gewicht des  
Bindemittels, verwendet wird.
5. Bindemittel nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch  
30 gekennzeichnet, daß das mindestens eine andere Harz in  
einer Menge von 5 bis 90 Gew.%, bevorzugt 5 bis 40 Gew.% und  
insbesondere 10 bis 30 Gew.% Trockengewicht, bezogen auf das  
Gewicht des Bindemittels, verwendet wird.

6. Bindemittel nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß der oder die Photoinitiatoren in einer Gesamtmenge von 1 bis 12 Gew.%, insbesondere 3 bis 7 Gew.%, bezogen auf das Gewicht der Bindemittel, vorliegen.
7. Bindemittel nach einem der Ansprüche 1 bis 6 dadurch gekennzeichnet, daß das Monomer Hexandioldiacrylat ist.
8. Bindemittel nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß es weiter einen Reaktivverdünner enthält.
9. Bindemittel nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß der Reaktivverdünner Hexandioldiacrylat ist.
10. Bindemittel nach einem der Ansprüche 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, daß es weiter einen Stabilisator enthält.
11. Bindemittel nach einem der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß es weiter einen Co-Initiator enthält.
12. Farbe zur Bedruckung von Glas mit einem Bindemittel nach einem der Ansprüche 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, daß ein oder mehrere Pigmente oder Farbstoffe in einer Menge von 0,5 bis 50 Gew.%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Farbe, vorliegen.
13. Verfahren zum Bedrucken eines Glassubstrats mit einer Druckfarbe oder einem Drucklack, enthaltend ein Bindemittel nach einem der Ansprüche 1 bis 11, umfassend die Schritte:

- 5
- a) Vorbehandeln des Glassubstrats;
  - b) Bedrucken des Glassubstrats mit einer Druckfarbe oder einem Drucklack enthaltend ein Bindemittel nach einem der Ansprüche 1 bis 13, wobei vor dem Verdrucken ein Haftvermittler in das Bindemittel eingemischt wird, und
  - c) Härten der Druckfarbe bzw. des Drucklackes mit UV-Strahlung;
- wobei kein anschließendes Tempern vorgenommen wird.

14. Verfahren zum Bedrucken eines Glassubstrats mit einer Druckfarbe oder einem Drucklack enthaltend ein Bindemittel nach einem der Ansprüche 1 bis 13, umfassend die

15 Schritte:

- 20
- a) Bedrucken des Glassubstrats mit einer Druckfarbe bzw. einem Drucklack ohne Verwendung eines Haftvermittlers;
  - b) Härten der Druckfarbe bzw. des Drucklackes mit UV-Strahlung; und gegebenenfalls
  - c) Nachtempern des bedruckten Glassubstrats bei einer Temperatur von 130°C bis 170°C über 20 bis 40 Minuten.
- 25

5

## Zusammenfassung

=====

Es wird ein UV-härtendes Bindemittel für Farben und Lacke zum Bedrucken von Glas bereit-gestellt, das mindestens einen Photoinitiator und mindestens zwei Harze umfaßt. Bei einem der Harze handelt es sich um ein Epoxidharz mit mittlerem Molekulargewicht auf der Basis von Bisphenol A, verdünnt in einem Monomer, und bei einem anderen der Harze um ein Harz, das unter Vernetzung mit dem Epoxidharz reagieren kann. Weiter wird ein Verfahren zur Bedruckung von Glassubstraten beschrieben.